

Übungen zur Festkörperphysik I

Lösungen zu Serie 2

1 Zwischengitterplätze

a) Zwischengitterplätze für die kubischen Strukturen:

sc: Gitterparameter a , und $R = a/2$. Die Zwischengitterplätze liegen im Zentrum der kubischen Zelle, der Durchmesser $2r_M$ berechnet sich aus der Differenz der Raumdiagonale $\sqrt{3}a$ und $2R$: $r_M = (\sqrt{3} - 1)\frac{a}{2}$ und $\frac{r_M}{R} = \sqrt{3} - 1 \approx 0.732$.

bcc: Gitterparameter a , und $R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$. Es gibt oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Zwischengitterplätze (jeweils verzerrte Oktaeder/Tetraeder):

- Die oktaedrisch koordinierten Zwischengitterplätze liegen im Zentrum der Seitenflächen und auf den Kantenmitten der kubischen Zelle. Die Plätze sind jeweils im Zentrum eines Oktaeders, dessen Ecken Gitterpunkte sind. Der Durchmesser $2r_M$ berechnet sich aus der Differenz der Raumdiagonale des Oktaeders $H = a$ und $2R$: $r_M = (0.5 - \frac{\sqrt{3}}{4})a$ und $\frac{r_M}{R} = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \approx 0.155$.
- Die tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplätze liegen auf den Seitenflächen des kubischen Zelle an den Koordinaten $(\pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{4}, 0)$ und Vertauschungen. $r_M = l - R = a(\sqrt{5}/4 - \sqrt{3}/4)$, wobei l der Abstand der Zentren der Zwischen- und der Gitterplätze ist. Daraus folgt: $\frac{r_M}{R} = \frac{\sqrt{5}-\sqrt{3}}{\sqrt{3}} \approx 0.291$

fcc: Gitterparameter a , und $R = \frac{\sqrt{2}}{4}a$. Es gibt 2 verschiedene Zwischengitterplätze:

- Die Zwischengitterplätze liegen auf den Kantenmitten der kubischen Zelle. Die Plätze sind jeweils im Zentrum eines Oktaeders, dessen Ecken Gitterpunkte sind. Der Durchmesser $2r_M$ berechnet sich aus der Differenz der Raumdiagonale des Oktaeders $H = a$ und $2R$: $r_M = (0.5 - \frac{\sqrt{2}}{4})a$ und $\frac{r_M}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$.
- In den Punkten $\frac{a}{4}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$. Dies sind Zentren von Tetraedern, z.B. mit Ecken $(0, 0, 0)$, $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$, $(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2})$, $(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2})$. Die Tetraederseiten betragen $\frac{a}{\sqrt{2}}$ und die Höhe ist $H = \frac{\sqrt{3}}{3}a$. Das Zentrum der kleinen Kugeln mit Radius r_M liegt im Abstand $\frac{3}{4}H$ von einer Ecke. r_M ist somit die Differenz von $\frac{3}{4}H$ und R : $r_M = \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{4}a$ und $\frac{r_M}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0.225$

b) Man vergleiche den kovalenten Radius von Kohlenstoff $r_C = 0.77\text{\AA}$ mit dem maximalen Radius r_M :

α -Fe: $r_M = 0.192\text{\AA} \ll r_C$

γ -Fe: oktaedrische Plätze: $r_M = 0.531\text{\AA} \lesssim r_C$,

tetraedrische Plätze: $r_M = 0.288\text{\AA} \ll r_C$

Somit kann sich Kohlenstoff nur in γ -Fe Platz verschaffen. Die resultierende Verbindung (Fe_3C , Cementite) ist allerdings nicht kubisch, sondern aufgrund $r_C > r_M$ verzerrt, und bildet eine orthorhombische Struktur.

2 Reziprokes Gitter

- a) Beweis durch ausrechnen von $g_i \cdot a_j$
- b) Gegeben seien die Bravais-Gittervektoren $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ mit ganzzahligen n_i . Das reziproke Gitter mit den Gittervektoren $\mathbf{G}$ ist dann gegeben durch die Bedingung $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$. Entsprechend ist das reziproke des reziproken Gitters mit den Gittervektoren $\mathbf{K}$ gegeben durch die Bedingung $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{G}) = 1$. Da das Skalarprodukt kommutativ ist und die Vektoren $\mathbf{K} = \mathbf{R}$ diese Bedingung erfüllen, gehören alle Vektoren $\mathbf{R}$ zum reziproken des reziproken Gitters. Der Beweis ist komplett, wenn die Vollständigkeit der Lösung gezeigt ist. Wir nehmen an, $\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$ mit mindestens einem nichtganzzahligen x_j , sei ein zusätzlicher Vektor des reziproken reziproken Gitters. Für dieses j wäre dann $\exp(i\mathbf{g}_j \cdot \mathbf{r}) = \exp(2\pi i x_j) \neq 1$ und somit kann kein $\mathbf{r}$ ein Vektor des reziproken eines reziproken Gitters sein.
- c) Mit $\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$ reduziert sich die Behauptung auf:

$$(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3) = (2\pi)^2$$

Diese Identität ist erfüllt aufgrund der Orthogonalitätsrelationen $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ und der Lagrangeschen Identität $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})$. Das Spatprodukt $\mathbf{g}_1 \cdot (\mathbf{g}_2 \times \mathbf{g}_3)$ ist das Volumen der reziproken Einheitszelle aufgespannt von $\mathbf{g}_1$, $\mathbf{g}_2$ und $\mathbf{g}_3$.

3 Bragg-Bedingung und Streuteilchen

Vgl. auch Ashcroft/Mermin, Kapitel 6: Determination of Crystal Structures by X-Ray Diffraction

- a) Aus den beiden Gleichungen $\mathbf{G} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ und $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$ folgt:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}_0| &= |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0 - (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})| \\ &= |\mathbf{k}_0 - \mathbf{G}| \end{aligned}$$

Die Beträge werden ausgerechnet:

$$k_0^2 = k_0^2 - 2\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{G} + G^2.$$

Daraus folgt die Lauebedingung:

$$\mathbf{k}_0 \cdot \hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}|.$$

Geometrische Bedeutung der Bragg-Bedingung: Die linke Seite der letzten Gleichung bestimmt die Komponente von $\mathbf{k}_0$ entlang $\mathbf{G}$. Die Spitze des Vektors $\mathbf{k}_0$ muss also auf einer Ebene senkrecht zur Verbindungsgerade zwischen dem Ursprung und dem Gitterpunkt $\mathbf{G}$ des reziproken Gitters liegen, welche die Verbindungsgerade in der Mitte schneidet (Bragg-Ebene). In anderen Worten: $\mathbf{k}_0$ mit Anfangspunkt im Zentrum der reziproken primitiven Einheitszelle (1. Brillouin-Zone) hat seinen Endpunkt auf dem Brillouin-Zonenrand.

- b) Um an einem Gitter mit $a = 3\text{\AA}$ Materiewellen oder Licht zu beugen, sollte die Wellenlänge im Bereich der Gitterkonstante liegen. Für Photonen ergibt sich: $\nu = c/\lambda \approx 10^{18}\text{ Hz}$, dies entspricht dem Bereich der Röntgenstrahlung, die Energie eines Photons beträgt $h\nu \approx 4\text{ keV}$, die Geschwindigkeit ist bekanntlich c .
Für Neutronen und Elektronen berechnet man sich aus der Wellenlänge den Impuls und daraus die Geschwindigkeit und Energie: $p = h/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-24}\text{ kg m s}^{-1}$, $v_{\text{Neutron}} \approx 1000\text{ m/s}$, $E_{\text{Neutron}} \approx 10\text{ meV}$, $v_{\text{Elektron}} \approx 2 \cdot 10^6\text{ m/s}$, $E_{\text{Elektron}} \approx 10\text{ eV}$.

4 NaCl: Bindungsenergie und Kompressibilität

- a) Aus der thermodynamischen Relation $dE/dV = -p$ folgt durch weiteres Ableiten $d^2E/dV^2 = -dp/dV$, wobei letzterer Ausdruck unter Beziehung der Definition des Kompressionsmoduls zu $K = V d^2E/dV^2$ umgeformt werden kann. Ein Kubus nächster Nachbarn beinhaltet ein halbes NaCl-Molekül. N entspricht der Anzahl Paare Na-Cl. Für das Volumen V des Kristalls gilt also: $V = 2Nr^3$. Schliesslich erhalten wir für das Kompressionsmodul (mit $dV = 6Nr^2dr$ und $dV^2 = 36N^2r^4dr^2$). Die zweite Substitution gilt für $\frac{dE}{dr} = 0$

$$K = \frac{1}{18Nr} \frac{d^2E}{dr^2} = -\frac{1}{18r} \left(\frac{2Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{n(n+1)B}{r^{n+2}} \right)$$

Unter Verwendung der Formel für die Gesamtenergie $E(r)$. Die Konstante B kann mit der Gleichgewichtsbedingung $\frac{dE}{dr} = 0 \Leftrightarrow r = r_0$ eliminiert werden:

$$B = \frac{Ae^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

$$K = \frac{1}{18Nr} \frac{d^2E}{dr^2} = \frac{Ae^2}{72\pi\epsilon_0 r_0^4} (n-1)$$

Nach n aufgelöst, erhalten wir schliesslich:

$$n = \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4 K}{Ae^2} + 1 \approx 7.8$$

- b) Für eine quantitative Aussage über die Bindungsenergie starten wir mit der Gesamtenergie des Kristalls und teilen diese durch die Anzahl der NaCl-Paare N (benutze wieder die Gleichgewichtsbedingung)

$$\left| \frac{E(r_0)}{N} \right| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2}{r_0} - \frac{B}{r_0^n} = \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \approx 7.82\text{ eV}$$

In der Literatur wird die NaCl-Bindungsenergie typischerweise mit 7.95 eV angegeben.